Über das Vorkommen des Fraxin in der Rinde von Aesculus Hippocastanum.

Von Dr. Fr. Rochleder.

Obwohl ich entschlossen war von den Resultaten meiner Untersuchung der Rosskastanie erst dann etwas zu publiciren, wenn diese Arbeit vollendet sein wird, so zwingt mich doch der Inhalt eines Schreibens vom Fürsten zu Salm-Horstmar zur Publication der vorliegenden Notiz.

Aus diesem Schreiben ersehe ich, dass Professor Stokes zu Cambridge sich überzeugt hat, dass das Paviin, welches er in der jungen Rinde von *Aesculus Pavia* gefunden hatte, identisch ist mit dem Fraxin, welches Fürst zu Salm-Horstmar in der Rinde von *Fraxinus excelsior* entdeckt hat. Prof. Stokes hat nun mitgetheilt, dass er Fraxin oder Paviin auch in der Rinde von *Aesculus Hippocastanum* in geringer Menge aufgefunden habe, was mich zu der Veröffentlichung dieser Notiz bestimmt.

Ich habe vor einiger Zeit Analysen des Fraxetin's, welches neben Zucker aus dem Fraxin durch die Einwirkung von Säuren in der Wärme entsteht, so wie eine Analyse des Fraxin oder Paviin mit Material angestellt, welches mir der Entdecker dieses Körpers zugesendet hatte, und die Resultate meiner Analysen sind von demselben in Poggendorff's Annalen veröffentlicht worden.

Ich will hier die Methode kurz beschreiben, welche zur Isolirung dieses Bestandtheiles führte, die diesen Körper in ziemlich reinem Zustande liefert.

Vor zwei Jahren wurden etwa 50 Pfund von Kastanienrinde mit Weingeist von 35° B. ausgekocht, das filtrirte, weingeistige Decoct mit weingeistiger Bleizuckerlösung gefällt und der Niederschlag auf Filtern gesammelt, mit Weingeist vollkommen ausgewaschen. Es war meine Absicht die Gerbsäure der Rinde rein darzustellen und Äsculin dabei als Nebenproduct zu erhalten. Als der Nieder-

schlag in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt wurde, zeigte die Gerbsäurelösung, die vom Schwefelblei abfiltrirt worden war, eine deutliche Fluorescenz, von der die Ursache nicht ein Gehalt an Äsculin sein konnte, da dieses durch den Bleizucker nicht gefällt wird und beim Zersetzen des Niederschlages durch Schwefelwasserstoff von dem Schwefelblei zurückgehalten würde. Es war nicht wahrscheinlich, dass die Gerbsäure die Ursache der Fluorescenz sein würde. Die grosse Menge der wässerigen, fluorescirenden Flüssigkeit wurde über Schwefelsäure im Vacuo verdunstet, wobei sich Krystalle ausschieden, deren Menge zuletzt bedeutend zunahm. Es zeigte sich, dass sie fast der ganzen Menge nach erhalten werden konnten, wenn die Flüssigkeit im Vacuo vollständig zur Trockne gebracht, der Rückstand gepulvert und mit wenig Wasser von 0° zerrieben und schnell die Lösung der Gerbsäure von den Krystallen abfiltrirt wurde. Die Lösung der Gerbsäure fluorescirte nun nicht mehr, wohl aber die Lösung der Krystalle. Diese mit wenig Wasser von 0° gewaschen, waren weiss und wurden in Vacuo bei einer nicht ganz bis 100° C. reichenden Temperatur getrocknet und von Herrn Kawalier analysirt.

0·2902 Substanz gaben 0·544 Kohlensäure und 0·1389 Wasser, oder

C	51·12
H	5·32
O	43·56
	100·00

Die wässerige Lösung der Substanz mit Salzsäure versetzt und erwärmt, spaltete sich in Zucker und einen Körper, der einige Ähnlichkeit mit Äsculetin zeigte. Ich bestimmte mit Herrn Kawalier die Menge des sich erzeugenden Zuckers.

0·9199 Substanz gaben 536 CC. Flüssigkeit, wovon 27 CC., nach der Methode von Fehling, einen Gehalt von 0·025 Zucker auswiesen, d. h. 100 Theile liefern 54 % Zucker ($= C_{12}H_{12}O_{12}$).

Als ich die Substanz in kochendem Wasser löste, zeigte sich, dass sie nicht vollkommen rein war, denn die Lösung der Krystalle war hell bräunlichgelb gefärbt. Beim Erkalten der gesättigten Lösung schied sich der Körper in langen Nadeln aus, die theils vom Rande der Flüssigkeit ausgingen und sich in das Innere derselben erstreckten, theils büschelförmig vereinigt in der Flüssigkeit lagen. Sie haben grosse Ähnlichkeit mit Caffeïn.

Herr Kawalier analysirte diese Krystalle nach dem Pressen zwischen Löschpapier und Trocknen im luftleeren Raume bei nahe 100° C. mit folgendem Resultat:

0·3909 Substanz gaben 0·7358 Kohlensäure und 0·1768 Wasser, oder in 100 Theilen:

C	51·33
H	5·03
O	43·64
	100·00

Eine Verbrennung, die Herr Kawalier mit umkrystallisirter Substanz anstellte, gab folgende Zahlen:

0·367 Substanz gaben 0·6853 Kohlensäure und 0·1692 Wasser, oder in 100 Theilen:

C	50·92
H	5·12
O	43·96
	100·00

Ich hatte diese Analysen bereits zwei Jahre liegen, als ich das Fraxin vom Fürsten zu Salm-Horstmar erhielt, um es zu analysiren. Die in Poggendorff's Annalen mitgetheilte Analyse ergab in 100 Theilen:

C	51·356
H	4·762
O	43·882
	100·000

Ich habe mit sorgfältig gereinigtem, aus wasserfreiem Alkohol wiederholt umkrystallisirtem Fraxin aus *Fraxinus* in Sauerstoffgasstrom eine Verbrennung gemacht.

0·4351 Substanz gaben 0·8272 Kohlensäure und 0·1875 Wasser, d. i. in 100 Theilen

C	51·851
H	4·788
O	43·361
	100·000

Die Substanz war bei einer Temperatur von 110° — 113° C. im trockenen Luftstrom getrocknet. Wäre die Formel des Fraxin, die in Poggendorff's Annalen mitgetheilt wurde, die richtige gewesen, so hätte durch Spaltung des Fraxin eine Menge von 36·66% Zucker entstehen müssen. Das unreine Fraxin aber gab schon 54% Zucker. Die Formel des Fraxin oder Paviin ist demnach die folgende:

I. Fraxin oder Paviin bei einer Temperatur unter 110° C. im Vacuo getrocknet:

		berechnet	gefunden	
C 54	= 324 —	51·02 —	50·92 —	51·33
H 31	= 31 —	4·89 —	5·12 —	5·02
O 35	= 280 —	44·09 —	43·96 —	43·65
	635 —	100·00 —	100·00 —	100·00

II. Fraxin oder Paviin bei einer Temperatur von 110°—113° C. getrocknet:

		berechnet	gefunden
C 54	= 324 —	51·76 —	51·85
H 30	= 30 —	4·79 —	4·79
O 34	= 272 —	43·45 —	43·36
	626 —	100·00 —	100·00

III. Fraxetin:

		berechnet	gefunden
C 30	= 180 —	56·25 —	56·175
H 12	= 12 —	3·75 —	3·625
O 16	= 128 —	40·00 —	40.200
	320 —	100·00 —	100·000

$$\underbrace{C_{54}H_{30}O_{34}}_{\text{Fraxin}} + 6HO = \underbrace{C_{30}H_{12}O_{16}}_{\text{Fraxetin}} + 2\,(C_{12}H_{12}O_{12})$$

Das Fraxin ist also ganz analog dem Äsculin zusammengesetzt, das in $\underbrace{C_{36}H_{12}O_{16}}_{\text{Äsculetin}} + 2\,(C_{12}H_{12}O_{12})$ zerfällt.

Professor Hlasiwetz hat das Quercitrin untersucht, welches ich neben einer andern an Zucker reicheren Verbindung (dem Queraescitrin) in den Blättern der Rosskastanie, so wie auch in den Früchten (Kotyledonen) gefunden habe. Das Quercetin spaltete er in Phloroglucin und Quercetinsäure, welche der Formel $C_{34}H_{12}O_{16}$ entsprechend zusammengesetzt ist. Das Quercitrin selbst zerfällt in $C_{34}H_{12}O_{16} + C_{12}H_6O_6 + C_{12}H_{12}O_{12}$. In den Kapseln der Früchte zur Zeit der Reife habe ich, wiewohl nicht jedes Jahr, eine krystallisirte Säure aufgefunden, die ich Capsulaescinsäure nenne. Ihre Zusammensetzung ist $C_{26}H_{12}O_{16}$, sie ist isomer mit der dreifach-acetylirten Gallussäure, die Professor Hlasiwetz darstellte, weil es möglich schien, die Capsulaescinsäure auf diese Weise künstlich zu bilden. In der That reagiren beide Säuren gleich gegen Eisenoxydsalzlösungen, färben sich beide gleich roth durch Ätzkalilösung u. s. w. Aber während die Capsulaescinsäure unzersetzt sublimirt, gibt die acetylirte Gallussäure eine Menge Essigsäure, die aus der Capsulaescinsäure nicht erhalten werden kann.

Alle diese Materien, auf die ich hier nicht näher eingehe, unterscheiden sich durch ihren Kohlenstoffgehalt, bei gleichem Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt.

$C_{36}H_{12}O_{16}$ = Äsculetin,
$C_{34}H_{12}O_{16}$ = Quercetinsäure,
$C_{30}H_{12}O_{16}$ = Fraxetin,
$C_{26}H_{12}O_{16}$ = Capsulaesceinsäure.

Die weiteren Details der Untersuchung dieser Körper verschiebe ich bis zur Zeit, wo die Untersuchung der Rosskastanie beendet sein wird.

Zur Charakteristik und Systematik der Labroiden.

Vom c. M. Prof. Dr. Rud. Kner.

(Mit 2 Tafeln.)

Kein Zoologe wird die Verdienste verkennen, welche sich Joh. Müller um die Verbesserung des ichthyologischen Systems erworben hat, und die Verehrung, die der grosse Forscher aller Orten fand, brachte es mit sich, dass namentlich in deutschen Landen das von ihm in seinem berühmten Werke über die Ganoiden vorgeschlagene System der Fische fast allgemein adoptirt und jenes von Cuvier mehr und mehr verdrängt wurde. Dennoch ist es nicht zu bestreiten, dass nicht alle Veränderungen, welche Joh. Müller an dem Systeme Cuvier's vornahm, auch als wirkliche Verbesserungen anzusehen sind.

Als eine dieser Veränderungen, welchen kein dauernder Werth zuerkannt werden kann, ist die Begründung der Ordnung: *Pharyngognathi* zu bezeichnen. Fasst man zunächst den für selbe aufgestellten Charakter in's Auge, so bemerkt man, dass selber nur zwei positive Merkmale enthält, nämlich: „vereinigte untere Schlundknochen und eine Schwimmblase ohne Luftgang". Die übrigen noch angeführten Merkmale sind hingegen durchaus nicht exclusiv; sie sagen nichts mehr aus, wodurch der Begriff der Ordnung als einer höhern Einheit im sogenannten natürlichen Systeme sich präciser gestalten würde. Sie reduciren sich nur auf „entweder, oder", indem theils Stachel-, theils Weichflosser, theils Knochenfische mit Rund-, theils